



11

# Offenlegungsschrift 25 16 349

21

Aktenzeichen: P 25 16 349.9

22

Anmeldetag: 15. 4. 75

43

Offenlegungstag: 28. 10. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31 —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von verätherten Methylolaminotriazinen

71

Anmelder: Cassella Farbwerke Mainkur AG, 6000 Frankfurt

72

Erfinder: Michel, Walter, Dr.; Hönel, Hans, Dr.; 6000 Frankfurt;  
Schön, Manfred, Dr., 6051 Dudenhofen



CASELLA FARBWERKE MAINKUR  
AKTIENGESELLSCHAFT  
6000 FRANKFURT (MAIN) - FECHENHEIM

2010343

Frankfurt, den 25. März 1975  
Dr. Va/rr

Ref. 3034

Verfahren zur Herstellung von verätherten Methylolamino-  
triazinen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit Alkanolen verätherten Methylol-Aminotriazinen mit einem analytischen Mittelwert von  $0,7n$  bis  $2n$  Methylol-Gruppen pro Mol des Aminotriazins, die zu 30 - 60 % veräthert sind, wobei  $n$  die Zahl der Amino-Gruppen des Aminotriazins ist, bei dem ein Aminotriazin mit Formaldehyd und einem Alkanol bzw. mit einem Alkanolgemisch bei einem pH-Wert zwischen 3 und 6,5 bei Temperaturen zwischen 80 und 130° C unter erhöhtem Druck umgesetzt wird.

Verätherte Methylol-Aminotriazine haben im Laufe der industriellen Entwicklung der letzten Zeit immer mehr an Bedeutung gewonnen. Sie werden in zahlreichen Anwendungsbereichen in ständig steigenden Mengen eingesetzt. So sind sie beispielsweise als Aminoplastvernetzer in wasserlöslichen und in lösungsmittellöslichen Lackkombinationen, als Vernetzer für hydroxylgruppenhaltige Latices und Dispersionsbinder, zur Herstellung von Preßmassen, als Bestandteile wasserfester Klebstoffe für

- 2 -

Furnierleimung, bei der Herstellung von Schichtstoffen, Umleimern und Oberflächenformung von Plattenmaterial unentbehrlich. Auch in der Papierindustrie finden alkanolverätherte, hauptsächlich jedoch methylverätherte Methylol-Aminotriazine zur Herstellung trockener und naßreißfester Oberflächen und zur Verbesserung von Papierstrichen, insbesondere zu deren Wasserfestmachung, Verwendung, und in der Textilindustrie werden derartige Produkte als Hochveredlungsmittel eingesetzt. Für die Anwendung der alkanolverätherten Methylol-Aminotriazine in allen oben genannten Bereichen sind Oberflächenhärte, Kratzfestigkeit, Trockenhitzebeständigkeit, Resistenz gegen Wasserdampf, Haftfestigkeit und Elastizität der durch einen durch Säure- und/oder Hitzeeinwirkung bewirkten Härtungsprozeß daraus entstehenden ausgehärteten aminoplastvernetzten Harze besonders erwünscht.

Die Herstellung der verätherten Methylol-Aminotriazine erfolgt durch Umsetzung des Aminotriazins mit Formaldehyd und dem zur Verätherung benutzten Alkanol in Gegenwart einer Säure. Die Reaktion wurde bisher stets im Temperaturbereich zwischen normaler Zimmertemperatur und dem Siedepunkt der Reaktionsmischung durchgeführt. Dieses herkömmliche Verfahren zeigt jedoch schwerwiegende Nachteile. Erstens ist die Raumzeitausbeute des Verfahrens unbefriedigend, insbesondere dann nicht,

- 3 -

609844/1129

- 3 -

wenn verätherte Methylol-Aminotriazine mit geringem Methylolierungsgrad hergestellt werden sollen. Hierbei werden schnell Reaktionszeiten erreicht, die die bekannten Verfahren völlig unwirtschaftlich werden lassen. Versucht man in diesem Fall die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Säurekonzentration in den Ansätzen zu erhöhen, so muß nach Ablauf der Reaktion und der Neutralisation der Säure das entstandene Salz aus den Vorkondensaten entfernt werden, wozu eine Filtrationsoperation erforderlich ist, die den Zeitgewinn, der durch die höhere Reaktionsgeschwindigkeit erzielt wurde, wieder aufhebt. Dieser Nachteil wirkt sich umso unangenehmer aus, als besonders Harze mit niedrigem Formaldehydanteil bei ihrer Verwendung auf dem Schichtstoffsektor wesentliche Vorteile bieten: Sie zeigen höhere Reaktivität, und sie spalten erheblich weniger Formaldehyd bei der Aushärtung ab, wodurch die Anwendung wesentlich erleichtert wird. Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren besteht darin, daß es kaum gelingt, niedrig methylierte Vorkondensate herzustellen, die lagerstabil sind, d. h. die bei längerer Lagerung nicht zur Kristallisation neigen.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Nachteile des bekannten Verfahrens vermeiden lassen, wenn zur Herstellung

- 4 -

609844/1129

von mit Alkanolen verätherten Methylol-Aminotriazinen mit einem analytischen Mittelwert von 0,7 n bis 2 n Methylolgruppen pro Mol des Aminotriazins, die zu 30 bis 60 % veräthert sind, wobei n die Zahl der Aminogruppen des Aminotriazins ist, ein Aminotriazin mit 0,7 n bis 3 n Mol Formaldehyd, 2 n bis 10 n Mol eines Alkanols oder eines Gemisches von Alkanolen mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenstoffkette, sofern sie mehr als 2 Kohlenstoffatome hat, auch durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, und 0 bis 5 n Mol Wasser pro Mol des Aminotriazins in Gegenwart einer anorganischen oder organischen Säure bei einem pH-Wert zwischen 3 und 6,5 0,2 bis 20 Minuten lang unter erhöhtem Druck auf 80 - 130°C erwärmt wird. Vorzugsweise werden pro Mol des Aminotriazins 0.77 n - 3 n Mol Formaldehyd und 2.5 n - 7 n Mol des Alkanols oder Alkanolgemischs verwendet. Zur Einstellung bestimmter Kondensationsgrade wird die zugesetzte Wassermenge vorzugsweise im Bereich von 0 bis 3 n Mol pro Mol des Aminotriazins variiert. Zur Herstellung besonders niedrig kondensierter Produkte wird vorzugsweise wasserfrei gearbeitet. Aminotriazine, die vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen Verfahren umgesetzt werden können, sind Benzoguanamin und insbesondere Melamin.

Beispiele für Alkanole, die sich für den Einsatz nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen, sind:

- 5 -

Methanol, Äthanol, Propanol, n-Butanol, Butanol-2, Isobutanol, Pentanol-1, Pentanol-2, Pentanol-3, Methylbutanol, Hexanol, Isohexanol, Methylhexanol und Äthylhexanol. Alkanole, deren Kohlenstoffkette durch ein Sauerstoffatom unterbrochen ist, sind z. B.: Methoxyäthanol, Äthoxyäthanol, Propoxyäthanol, Methoxypropanol, Methoxyisopropanol, Äthoxypropanol, Methoxy- bzw. Äthoxybutanol, Methoxy- bzw. Äthoxyisobutanol.

Bevorzugt sind solche Alkanole, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen, und deren Kohlenstoffkette, falls sie mehr als 2 Kohlenstoffatome hat, ebenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann.

Die Verwendung von Alkanolgemischen führt zur Bildung gemischt verätherter Methylol-Aminotriazine.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Methanol als Alkanol oder eines mindestens 40 Mol% Methanol enthaltenden Alkanolgemisches.

Der zur Ausführung des Verfahrens bevorzugte Temperaturbereich liegt zwischen 85 und 115° C. Da die Siedetemperatur des Reaktionsgemischs bei Normaldruck im allgemeinen unter 90° C liegt, wird in einer druckfest verschlossenen Apparatur gearbeitet. Für den Fall, daß bei Verwendung höherer Alkanole die Siedetemperatur des Reaktionsgemischs bei Normaldruck oberhalb 80, vorzugs-

- 6 -

609844/1129

weise oberhalb 90° C liegt, wird die Temperatur so weit gesteigert, daß in der Apparatur mindestens ein Überdruck von 0,1 Atmosphären entsteht. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 6,5 ausgeführt. Dieser pH-Wert wird durch Zusatz einer starken anorganischen oder organischen Säure in Mengen von etwa 0,1 bis 1 pro Mille zum Reaktionsansatz erzielt. Säuren, die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können, sind anorganische Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom-, Chlor-, Fluor- oder Jodwasserstoffsäure, sowie Verbindungen, aus denen diese unter den beanspruchten Reaktionsbedingungen freigesetzt werden, oder organische Säuren vergleichbarer Säurestärke, wie z. B. Sulfonsäuren, Ameisensäure oder Halogenessigsäuren.

Prinzipiell besteht auch die Möglichkeit, den notwendigen pH-Wert durch Zusatz schwächerer Säuren einzustellen. Jedoch ist es vorteilhaft, mit stärkeren Säuren zu arbeiten, da man davon geringere molare Mengen benötigt und dann das nach der Neutralisation in sehr geringer Menge anfallende Salz im allgemeinen im Produkt verbleiben kann, ohne bei der Anwendung oder im ausgehärteten Film zu stören.

- 7 -

Das erfindungsgemäße Verfahren kann gegebenenfalls auch in Gegenwart inerter organischer Lösungsmittel ausgeführt werden. Als inerte organische Lösungsmittel sind beispielsweise geeignet: Niedere Aromaten, aliphatische Äther, subst. Amide wie Dimethylformamid, tert. Alkohole wie tert. Butanol.

Die erfindungsgemäße Herstellung der verätherten Methylol-Aminotriazine bei Temperaturen, die oberhalb des normalen Siedepunkts der Reaktionsmischungen liegen, verbindet hohe Wirtschaftlichkeit mit einem außerordentlich weiten Anwendungsbereich. Nach dem neuen erfindungsgemäßen Verfahren sind die gewünschten Produkte in unverhältnismäßig kurzer Reaktionszeit herzustellen. Gegenüber den bisher bekannten Verfahren, benötigt das erfindungsgemäße Verfahren nur 1/50 bis 1/60 der Reaktionsdauer. Diese große Zeitersparnis ist überraschend, denn sie ist wesentlich größer als es aufgrund der höheren Verfahrenstemperatur zu erwarten war. Infolge der Zeitersparnis bei der Umsetzung ergibt sich für das Verfahren eine wesentlich erhöhte Raumzeitausbeute und zusätzlich eine hohe Energieersparnis, da der gesamte Energiebedarf praktisch mit dem Aufheizen des Reaktionsgemischs gedeckt ist. Es war außerdem nicht vorauszusehen, daß man bei der Herstellung der Produkte nach dem neuen erfindungsgemäßen Verfahren mit einer

- 8 -

609844/1129



außerordentlich geringen katalytisch wirkenden Säuremenge auskommt. Dies hat zur Folge, daß sich nach dem Ablauf der Reaktion und dem Neutralisieren der Säure in den Verfahrensprodukten nur außerordentlich geringe Salzmengen befinden, die in den meisten Fällen nicht entfernt werden müssen, da sie bei Anwendung der Produkte nicht stören. Es entfällt mithin nicht nur die Isolierung der Salze, d. h. eine Filtrations- und Waschoperation, die selbstverständlich mit einem Ausbeuteverlust verbunden ist, sondern auch ihre Beseitigung.

Die mit dem neuen Verfahren erzielten hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ermöglichen auch eine kontinuierliche Durchführung des Herstellungsprozesses, die nach den herkömmlichen Verfahrensweisen aufgrund der relativ langen Reaktionszeiten nicht möglich gewesen wären. Bei kontinuierlicher Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt zu den genannten Vorteilen noch die Möglichkeit hinzu, große Mengen der Verfahrensprodukte in relativ kleinen Apparaturen zu produzieren.

Das neue erfindungsgemäße Verfahren ist äußerst flexibel und gestattet durch Variation der Methylierungs- und Verätherungsgrade, des Kondensationsgrads der Verfahrensprodukte und durch die Auswahl der zur

Verätherung verwendeten Alkanole, eine optimale Anpassung der Verfahrensprodukte an den beabsichtigten Verwendungszweck. Insbesondere der Methylierungsgrad läßt sich beim Arbeiten nach dem neuen erfindungsgemäßen Verfahren auf sehr einfache Weise in wesentlich weiteren Grenzen variieren, als das nach bisher bekannten Methoden möglich ist. So ist es beispielsweise ohne Schwierigkeiten und in kurzer Reaktionszeit möglich, verätherte Methylol-Aminotriazine mit einem analytischen Mittelwert von nur 0,7 n Methylolgruppen pro Mol des Aminotriazins herzustellen. Nach bisher bekannten Verfahren ist hierzu ein vielstündiges Kochen des Reaktionsansatzes am Rückfluß erforderlich, da bei der geringen zur Anwendung kommenden Formaldehydmenge, die Reaktionsgeschwindigkeit bei bekannten Verfahren außerordentlich gering wird. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß die geringe Formaldehydmenge zunächst sofort mit der großen Aminotriazinmenge reagiert, unter Bildung höher methylierter Aminotriazine und erst bei weiterem Fortschreiten der Reaktion eine statistische Verteilung der Methylolgruppen auf alle Aminotriazinmoleküle des Ansatzes erfolgt. Die nach dem neuen erfindungsgemäßen Verfahren bei Temperaturen über 80, vorzugsweise über 90<sup>0</sup> C, hergestellten verätherten Methylol-Aminotriazine zeigen auch im Gegensatz zu den nach bekannten Verfahren erhaltenen analogen

Produkten eine außerordentlich geringe Kristallisationsneigung. Die Produkte, die nach dem neuen erfindungsgemäßen Verfahren gewonnen wurden, sind bei pH-Werten über 8 dadurch anstandslos auch über längere Zeiträume zu lagern, ohne dabei ihre Verwendbarkeit einzubüßen.

Der Verätherungs- und Kondensationsgrad der Verfahrensprodukte läßt sich u.a. in einfacher Weise durch die Menge des zugesetzten Wassers regulieren. Auch hier ist es ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen neuen Verfahrens, daß man selbst bei der Herstellung von Produkten mit höherem Kondensationsgrad mit Reaktionszeiten von etwa 5 - 10 Minuten auskommt.

Durch die Auswahl der Alkanole, die für die Verätherung der Methylol-Aminotriazine eingesetzt werden, läßt sich die Härtingscharakteristik, Viskosität, Verträglichkeit mit Reaktionspartnern und die Verdünnbarkeit in den entsprechenden Lösungsmitteln variieren und den Erfordernissen der Praxis anpassen. Die Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind daher für alle eingangs genannten Anwendungsbereiche sehr gut geeignet. Besondere Vorteile zeigen sie bei der Oberflächenbeschichtung von Plattenmaterialien, insbesondere von Holzspanplatten und bei der Herstellung von Schichtstoffen und Umleimern, weil die nach dem neuen Herstellungsverfahren leicht zugänglichen verätherten Aminoplastverbindungen mit niedri-

gem und mittlerem Methylierungsgrad eine besonders hohe Elastizität zeigen.

Die Prozentangaben in den folgenden Beispielen sind Gewichtsprozente. Der in den Beispielen angegebene Festkörpergehalt wird bestimmt, indem man eine Probe von ca. 2 g Lösung bei 120° C 1 Stunde lang trocknet und den Rückstand bestimmt. Die zur Angabe der Viskosität in den Beispielen genannten Auslaufzeiten sind Auslaufzeiten nach 4/DIN 53211, d. h. sie wurden mittels DIN-Auslaufbechern gemäß DIN 53211 bestimmt. Die folgenden Beispiele 1 bis 50 veranschaulichen die erfindungsgemäße Herstellung wertvoller Harze, die als Vernetzer für Vliesbinder, Lackbindemittel, Holzverleimungsmittel zur Oberflächenbeschichtung von Holzwerkstoffen zur Herstellung von Schichtpreßstoffen, Preßmassen und zur Hochveredelung in der Textil- und Papierindustrie hervorragend geeignet sind, die Beispiele 51 bis 55 veranschaulichen einige Verwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäß hergestellten Produkte.

#### Beispiel 1

316,8 g Melamin, 312,4 g Paraformaldehyd (90 %ig), 1126,6 g Methanol und 1,34 g p-Toluolsulfonsäure werden in ein mit Rührer und Thermometer versehenes Druckgefäß

- 12 -

aus rostfreiem Stahl eingefüllt. Im Laufe von 43 Min. wird unter Rühren in einem Ölbad auf  $110^{\circ}\text{C}$  erwärmt und bei dieser Temperatur 12 Minuten lang weitergeführt. Dabei steigt der Innendruck auf 3,5 atü an. Dann wird schnell 10 g einer 20 %igen Sodalösung zugepumpt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der Reaktionsmischung wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung auf 8,5 eingestellt und die farblose Masse eingeegt bis der Festkörpergehalt 65.5 % beträgt.

Man erhält 640 g eines dickflüssigen in Wasser unlöslichen, mit Methanol jedoch klar verdünnbaren Harzes.

#### Beispiel 2

316,8 g Melamin, 312,4 g Paraformaldehyd (90 %ig), 1126,6 g Methanol und 1,34 g p-Toluolsulfonsäure werden in ein mit Rührer und Thermometer versehenes Druckgefäß aus rostfreiem Stahl eingefüllt. Dann wird im Laufe von 30 Minuten unter Rühren bis zu einer Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  erwärmt und bei dieser Temperatur 1 Minute lang gerührt, wobei sich ein Innendruck von 2,5 atü aufbaut. Dann werden schnell 10 g einer 20 %igen Natriumhydrogencarbonatlösung zugepumpt und danach wird weitergearbeitet, wie in Beispiel 1 beschrieben. Man

- 13 -

609844/1129

ORIGINAL INSPECTED

erhält 630 g eines klaren, dickflüssigen und völlig wasserverdünnbaren Melaminharzes. Festkörpergehalt 87 %.

Analyse: 3,7 Mol Formaldehyd und 2,4 Mol Methoxyl  
pro Mol Melamin.

### Beispiel 3

316,8 g Melamin, 312,4 g Paraformaldehyd (90 %ig), 1126,6 g Methanol, 110,0 g Wasser und 1,34 g p-Toluolsulfonsäure werden in einem Edelstahldruckgefäß im Laufe von 20 Minuten unter Rühren auf 100° C erwärmt und sofort mit 10 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 und 2 beschrieben. Man erhält 610 g eines hochviskosen Harzes mit einem Festkörpergehalt von 80,6 %, das in Wasser löslich ist, in höheren Konzentrationen jedoch bei längerem Stehen in der Kälte zu einem Kristallbrei erstarrt, der beim Erwärmen wieder in eine klare Lösung übergeht.

Analyse: 3,48 Mol Formaldehyd, 1,65 g Mol  $\text{OCH}_3$  pro Mol Melamin.

### Beispiel 4

316,6 g Melamin, 193 g Paraformaldehyd (90 %ig), 1289 g Methanol, 67 g Wasser und 1,5 g p-Toluolsulfonsäure

werden in einem Edelstahldruckgefäß im Laufe von 20 Minuten unter Rühren auf 100° C erwärmt, wobei sich ein Innendruck von 2,3 atü einstellt. Sodann wird bei 100° C 15 Minuten weitergerührt und anschließend mit 13 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in den vorhergehenden Beispielen und ergibt 675 g (Festkörpergehalt 76,6 %) eines sehr zähflüssigen, farblosen klaren Harzes, mit beschränkter Wasserverdünnbarkeit bei Raumtemperatur.

#### Beispiel 5

Es wird verfahren wie in Beispiel 3 mit dem Unterschied, daß nach Erreichen der Temperatur von 100° C bei dieser Temperatur 5 Minuten lang gerührt und dann mit Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt wird. Die Aufarbeitung der anfallenden Lösung ergibt 780 g eines klaren farblosen viskosen Harzes mit einem Festkörpergehalt von 82,0 %, das mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist. Die Analyse ergibt 3,58 Mol Formaldehyd und 2,6 g Mol  $\text{OCH}_3$ -Gruppen pro Mol Melamin.

#### Beispiel 6

316 g Melamin, 586 g Paraformaldehyd (90 %ig), 220 g Wasser, 1127 g Methanol und 2,0 g p-Toluolsulfonsäure werden in dem in Beispiel 1 beschriebenen Reaktor unter

Rühren im Laufe von 20 Minuten auf  $100^{\circ}\text{C}$  erwärmt, 5 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und dann mit 9 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Aufarbeitung erhält man 832 g eines farblosen, stark viskosen Harzes (Festkörpergehalt 95,4 %), das unbeschränkt mit Wasser mischbar ist.

Analyse: 6,0 Mol Formaldehyd und 2,8 Mol  $\text{OCH}_3$   
pro Mol Melamin.

#### Beispiel 7

316,8 g Melamin, 312,4 g Paraformaldehyd (90 %ig), 1126,6 g Methanol, 110,0 g Wasser und 0,844 g konzentrierte Salpetersäure werden in einem Edelstahldruckgefäß im Laufe von 20 Minuten unter Rühren auf  $100^{\circ}\text{C}$  erwärmt und 5 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt. Dann werden 10 g gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 und 2 beschrieben. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Harz entspricht in seinen Eigenschaften weitgehend dem in Beispiel 5 erhaltenen.

Ausbeute: 659 g Harz, (EW = 94,3 %)



Beispiel 8

Man verfährt wie in Beispiel 7 beschrieben, reduziert jedoch die Menge der eingesetzten Salpetersäure auf die Hälfte. Es werden 785 g eines unendlich wasser-  
verdünnbaren Harzes (EW = 75,3 %) erhalten.

Beispiel 9

Man verfährt wie in Beispiel 7 beschrieben, reduziert jedoch die Menge der eingesetzten Salpetersäure auf 1/4. Das erhaltene Harz ist ebenfalls mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Ausbeute: 792 g Harz (EW = 75,0 %)

Beispiel 10

316 g Melamin, 312 g Paraformaldehyd (90 %ig), 1127 g Methanol, 40 g Wasser und 0,5 g Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) werden in einem verschlossenen Gefäß aus rostfreiem Stahl im Laufe von 20 Minuten auf  $90^{\circ}\text{C}$  unter Rühren erwärmt, dann 5 Minuten lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei der Innendruck auf 1,6 atü ansteigt. Dann wird mit 7 g einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt und anschließend abgekühlt. Beim Aufarbeiten isoliert man 50 g ungelöstes Melamin. Das Filtrat wird zu einem wasserlöslichen 74 %igen viskosen Harz eingeengt. Ausbeute: 601 g.

### Beispiel 11

Man verfährt wie in Beispiel 10 mit dem Unterschied, daß auf 100°C erwärmt und bei dieser Temperatur 3 Minuten lang gerührt wird. Nach dem Neutralisieren und Abkühlen wird eine klare, unbegrenzt mit Wasser verdünnbare Lösung erhalten, die nach dem Einengen 800 g einer 75 %igen Harzlösung ergibt.

### Beispiel 12

Es wurde wie in Beispiel 11 auf 100°C erwärmt, jedoch nur 30 Sekunden bei dieser Temperatur gerührt, dann neutralisiert und abgekühlt. Man erhält nach dem Eindampfen 800 g einer 71 %igen klaren Harzlösung. Das Produkt ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

### Beispiel 13

474 g Melamin, 312 g Paraformaldehyd (90 %ig), 1600 g Methanol und 390 g einer Lösung von 36 % Formaldehyd, und 20 % Methanol und 44 % Wasser werden in einem Gefäß aus rostfreiem Stahl auf 95°C unter Rühren erwärmt. Hierbei steigt der Innendruck auf 1,4 atü. Danach wird ein Gemisch aus 0,65 g Salpetersäure (d = 1,4) und 26 g Methanol zugegeben, 10 Minuten bei 95°C weitergerührt, dann 10 g einer gesättigten,

wäßrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat zugesetzt und anschließend abgekühlt. Die klare Lösung wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung auf einen pH-Wert von 8,4 eingestellt und auf einen Festkörpergehalt von 75 % eingedampft. Ausbeute 1225 g. Das Produkt ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Analyse: 3,5 Mol Formaldehyd, 2,2 Mol  $\text{OCH}_3$  pro Mol Melamin.

#### Beispiel 14

316 g Melamin, 312 g Paraformaldehyd (90 %ig), 1236 g Methanol und 40 g Wasser werden unter Rühren in einem Gefäß aus rostfreiem Stahl im Laufe von 20 Minuten auf  $100^\circ \text{C}$  erhitzt, wobei sich ein Druck von 2,4 atü einstellt. Dann wird ein Gemisch aus 0,5 g Salpetersäure und 4 g Methanol zugegeben, bei  $100^\circ \text{C}$  5 Minuten weitergerührt und schließlich durch Zugabe von 7 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Die klare Lösung wird auf einen Festkörpergehalt von 75 % eingestellt. Ausbeute: 810 g. Die Viskosität der Lösung beträgt im 4 mm Auslaufbecher bei  $20^\circ \text{C}$  170 Sekunden.

Analyse: 3,35 Mol Formaldehyd, 2,52 Mol  $\text{OCH}_3$  pro Mol Melamin.

Beispiel 15

Es wird wie in Beispiel 13 verfahren, nach Zugabe der Säure jedoch nur 5 Minuten bei 95° C gerührt. Nach Aufarbeitung wie in Beispiel 13 wird ohne Filtration 1190 g 75 %iger klarer Lösung erhalten mit einer Viskosität (4mm Auslaufbecher bei 20° C) von 150 Sekunden.

Beispiel 16

Es wird wie in Beispiel 15 verfahren, jedoch nur auf 90° C erwärmt und nach Zugabe der Säure 5 Minuten lang bei 90° C gerührt. Nach Aufarbeitung wie in Beispiel 15 wird aus der Filtration 1170 g 75 %ige klare Lösung erhalten. Die Viskosität der Lösung beträgt 185 Sekunden (4 mm Auslaufbecher bei 20° C).

Beispiel 17

474 g Melamin, 248 g Paraformaldehyd (90 %ig), 1600 g Methanol und 310 g einer Mischung aus 37 % Formaldehyd, 20 % Methanol und 43 % Wasser werden in einem Gefäß aus rostfreiem Stahl unter Rühren auf 95° C erwärmt. Dann wird ein Gemisch aus 1,2 g Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) mit 26 g Methanol zugegeben, 5 Minuten bei 95° C (und 1,5 atü Überdruck) gerührt, wobei sich ein Überdruck von 1,5 atü ergibt, und anschließend mit 30 g einer gesättigten Natriumhydrocarbonatlösung neutral gestellt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung von 9 g ungelöstem Melamin abgetrennt und auf einen Festkörpergehalt von 75 % eingeeengt.

Die Ausbeute beträgt 1060 g. Die Viskosität der Lösung bei 20° C, gemessen im 4 mm Auslaufbecher, beträgt 315 Sekunden.

Analyse: 2,8 Mol Formaldehyd, 1,4 Mol  $\text{OCH}_3$  pro Mol Melamin.

#### Beispiel 18

474 g Melamin, 215 g Paraformaldehyd (90 %ig), 1600 g Methanol und 268 g einer Mischung aus 37 % Ameisensäure, 20 % Methanol und 43 % Wasser, werden auf 100° C hochgeheizt, dann wird eine Mischung aus 1,2 g Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) und 26 g Methanol zugegeben, danach 5 Minuten bei 100° C gerührt und schließlich mit 30 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gestellt. Nach dem Abkühlen werden 17,5 g Melamin von der Lösung abgetrennt und das Filtrat aufgearbeitet. Man erhält 1000 g einer 75 %igen Lösung, die mit Wasser unbegrenzt mischbar ist. Das Produkt kristallisiert nach einiger Zeit aus.

#### Beispiel 19

474 g Melamin, 248 g Paraformaldehyd (90 %ig), 1600 g Methanol, 310 g einer Mischung aus 37 % Formaldehyd, 20 % Methanol und 43 % Wasser werden auf 95° C unter Rühren hochgeheizt, und bei dem sich einstellenden Überdruck von 1,5 Atmosphären wird eine Lösung von 1,2 g konzentrierter Salpetersäure in 26 g Methanol eingepumpt.

Dann wird bei dieser Temperatur 9 Minuten gerührt und anschließend mit 30 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung ein pH-Wert von 9,5 eingestellt. Nach dem Abkühlen wird die klare Lösung auf einen Festkörpergehalt von 75 % eingestellt. Ausbeute: 1120 g. Die Viskosität der Lösung beträgt, im 4 mm Auslaufbecher bei 20° C 190 Sekunden, die Wasserverdünnbarkeit ist unbegrenzt.

Analyse: 2,6 Mol Formaldehyd und 1,8 Mol  $\text{OCH}_3$  pro Mol Melamin.

#### Beispiel 20

Es wird verfahren wie in Beispiel 19, mit dem Unterschied, daß statt 9 Minuten 11 Minuten bei 95° C gerührt werden. Die analoge Aufarbeitung ergibt 1095 g eines unbegrenzt wasserverdünnbaren Produktes mit einer Viskosität von 215 Sekunden (gemessen in 4 mm Auslaufbecher bei 20° C) bei einem Festkörpergehalt von 75,7 % (Einbrennwert 1 Stunde 120° C).

Analyse: 2,8 Mol Formaldehyd und 1,7 Mol  $\text{OCH}_3$  pro Mol Melamin.

#### Beispiel 21

Beispiel 20 wird im 16,6-fach vergrößerten Maßstab durchgeführt. Das auf 75 % Festkörpergehalt eingestellte Pro-

dukt ist klar und unbegrenzt mit Wasser verdünnbar.  
Die Viskosität im 4 mm Auslaufbecher beträgt ca.  
250 Sekunden bei 20° C.

#### Beispiel 22

118500 g Melamin, 411000 g Methanol, 63000 g Paraformaldehyd (90 %ig), 93000 g eines Gemisches aus 37 % Formaldehyd, 20 % Methanol und 43 % Wasser werden unter Rühren auf 95° C hochgeheizt. Bei dieser Temperatur wird mit 300 g konzentrierter Salpetersäure angesäuert, 11 Minuten bei 95 bis 99° C und 2,4 bis 2,6 Atmosphären Überdruck gerührt und mit 7500 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung auf einen pH-Wert von 9,3 eingestellt. Das auf 75 % Festkörpergehalt eingestellte Produkt besitzt eine Viskosität von 170 Sekunden (4 mm Auslaufbecher bei 20°). Die Eigenschaften des Produktes stimmen mit dem gemäß Beispiel 20 erhaltenen weitgehend überein.

#### Beispiel 23

474 g Melamin, 427 g Paraformaldehyd und 2000 g Methanol werden unter Rühren auf 95° C hochgeheizt und mit 1,2 g Salpetersäure (d = 1,4), gelöst in 26 g Methanol versetzt. Man läßt 10 Minuten lang bei 95 bis 98° C und 1,75 bis 1,9 atü Überdruck rühren und stellt durch Zusatz von 30 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung einen pH-Wert von 9,8 ein. Das Produkt wird auf 76 %

- 23 -

Festkörpergehalt eingestellt. Die Ausbeute beträgt 1142 g. Diese wäßrige Lösung besitzt eine Viskosität von 440 Sekunden (4 mm Auslaufbecher bei 20° C). Ihre Wasserverdünnbarkeit ist unbegrenzt.

Analyse: 3,1 Mol Formaldehyd und 2,0 Mol  $\text{OCH}_3$  pro Mol Melamin.

#### Beispiel 24

Es wird verfahren wie in Beispiel 23, mit dem Unterschied, daß 1,5 g Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) eingesetzt wird. Es entstand eine klare unbegrenzt wasserverdünnbare Harzlösung (Ausbeute 1145 g) mit einem Festkörpergehalt von 75,9 % und einer Viskosität von 193 Sekunden (4 mm Auslaufbecher bei 20° C).

#### Beispiel 25

Es wird verfahren wie in Beispiel 13, mit dem Unterschied, daß die Methanolmenge von 1600 g auf 2000 g vergrößert wird. Das auf 75 % Festkörpergehalt eingestellte Produkt (Ausbeute 1120 g) hat eine Auslaufviskosität von 150 Sekunden (4 mm Auslaufbecher bei 20° C) und ist unbegrenzt mit Wasser verdünnbar.

Analyse: 3,3 Mol Formaldehyd und 1,4 Mol  $\text{OCH}_3$  pro Mol Melamin.

- 24 -

609844/1129



Beispiel 26

474 g Melamin, 427 g Paraformaldehyd (90 %ig), 2000 g Methanol und 1,5 g konzentrierte Salpetersäure werden in einem V4A Druckgefäß unter Rühren im Laufe von 25 Minuten hochgeheizt auf  $100^{\circ}\text{C}$ . Dann wird 1 Minute bei dieser Temperatur gerührt und dann mit 35 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung auf einen pH-Wert von 9,9 eingestellt. Durch Filtrieren werden 13 g ungelöstes Melamin abgetrennt. Das auf einen 76 % Festkörpergehalt aufgearbeitete Produkt (Ausbeute 1135 g) hat eine Auslaufviskosität von 230 Sekunden (4 mm Auslaufbecher bei  $20^{\circ}\text{C}$ ). Die Lösung ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Beispiel 27

Es wird verfahren wie in Beispiel 26, mit dem Unterschied, daß nach dem Erreichen der Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  5 Minuten lang weitergerührt wird. Die nach dem Neutralisieren und Abkühlen erhaltene Lösung ist völlig klar. Auf 75 % Festkörpergehalt aufgearbeitet erhält man 1120 g eines Produktes mit einer Viskosität von 210 Sekunden (4 mm Auslaufbecher bei  $20^{\circ}\text{C}$ ), die Mischbarkeit mit Wasser ist unbegrenzt.

Beispiel 28

Es wird verfahren wie in Beispiel 27, mit dem Unterschied, daß die eingestellte Menge an Salpetersäure verdoppelt wird. Die klare Lösung wird auf 1158 g eingeeengt (Fest-

609844/1129

körpergehalt 75 %). Die Viskosität dieser Lösung beträgt 235 Sekunden (4 mm Auslaufbecher bei 20° C), die Verdünnbarkeit mit Wasser 1 : 3.

#### Beispiel 29

316 g Melamin, 418 g Paraformaldehyd (90 %ig), 2000 g Methanol und 1 g p-Toluolsulfonsäure werden im Laufe von 20 Minuten unter Rühren auf 100° C und 2,4 Atmosphären Überdruck hochgeheizt, dann 5 Minuten unter diesen Bedingungen gerührt und sodann mit 10 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt. Die auf 85 % Festkörpergehalt aufgearbeitete klare und mit Wasser und Isopropanol in jedem Verhältnis mischbare Lösung (Ausbeute 740 g) hat eine Viskosität von 183 poise bei 25° C, gemessen in einem Viskosimeter nach Epprecht.

#### Beispiel 30

474 g Melamin, 289 g Paraformaldehyd (90 %ig), 1933 g Methanol und 100 g Wasser werden nach dem Hochheizen auf 110° C und 3,8 Atmosphären Überdruck mit 2,25 g p-Toluolsulfonsäure, gelöst in 20 g Methanol versetzt und anschließend 8 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt. Nach dem Neutralisieren mit 20 g Natriumhydrogencarbonatlösung, Abkühlen und Aufarbeiten auf 75 %

Festkörpergehalt entsteht eine Lösung (Ausbeute 987 g) mit einer Viskosität von 380 Sekunden ( 4mm Auslaufbecher bei 20<sup>0</sup> C) und einer Wasserverträglichkeit von 1 : 2,8.

#### Beispiel 31

316 g Melamin, 586 g Paraformaldehyd und 2000 g Methanol werden unter Rühren im Laufe von 20 Minuten auf 100<sup>0</sup> C und 2,3 Atmosphären Überdruck hochgeheizt und dann mit einer Lösung von 1 g p-Toluolsulfonsäure in 25 g Methanol versetzt. Es wird unter diesen Bedingungen 6 Minuten lang gerührt, neutralisiert, abgekühlt und auf 86 % Festkörpergehalt aufgearbeitet. Die erhaltene Lösung (Ausbeute 810 g) ist mit Wasser und Isobutanol in jedem Verhältnis mischbar und hat eine Viskosität von 60 poise bei 25<sup>0</sup> C, gemessen in einem Viskosimeter nach Epprecht.

#### Beispiel 32

378 g Melamin, 400 g Paraformaldehyd (90 %ig) und 1800 g Äthylenglykolmonomethyläther werden im Laufe von 45 Minuten unter Rühren auf 95<sup>0</sup> C erwärmt, mit 2 g konzentrierter Salpetersäure in 25 g Methanol versetzt und 10 Minuten bei 95 bis 108<sup>0</sup> C weitergerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 40 g einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gestellt und auf einen Festkörpergehalt von 72,4 % aufgearbeitet. Ausbeu-

te: 1355 g. Das Produkt stellt eine klare Lösung dar, mit einer Viskosität von 145 poise.

#### Beispiel 33

474 g Melamin, 124 g Paraformaldehyd (90 %ig), 615 g einer Mischung aus 36 % Formaldehyd, 44 % Wasser und 20 % Methanol und 1600 g Methanol werden unter Rühren auf 95° C erwärmt, mit einer Lösung von 1,2 g konzentrierter Salpetersäure in 26 g Methanol versetzt und bei 95° C und 1,8 Atmosphären Überdruck weitergerührt. Sodann wird mit 30 g einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung auf pH 8,6 gestellt. Nach dem Aufarbeiten erhält man 1089 g einer 75 %igen Lösung mit einer Viskosität von 325 Sekunden, gemessen im 4 mm Auslaufbecher bei 20° C.

#### Beispiel 34

378 g Melamin, 1125 g einer Lösung von 40 % Formaldehyd in Isobutanol, 300 g Methanol und 1000 g Isobutanol werden im Laufe von 2 Minuten auf 100° C angeheizt, mit einer Mischung von 2,0 g konzentrierter Salpetersäure mit 26 g Methanol versetzt und 10 Minuten lang bei 100° C gerührt. Nach dem Neutralisieren mit 40 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung wird abgekühlt und bis zu einem Festkörpergehalt von 75 % eingengt. (Ausbeute 1312 g). Die Viskosität der Lösung beträgt 200 poise bei 25° C, gemessen im Rotationsviskosimeter nach Epprecht.

Beispiel 35

316 g Melamin, 502 g Paraformaldehyd (90 %ig), 2000 g Methanol, werden in 27 Minuten auf 100° C aufgeheizt, mit 1 g p-Toluolsulfonsäure in 25 g Methanol versetzt und 9 Minuten bei 100° C gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung mit 10 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Ausbeute: 915 g, Festkörpergehalt = 75,3 %. Die Viskosität der Lösung betrug 183 Sekunden, gemessen im 4 mm Auslaufbecher bei 20° C.

Beispiel 36

316 g Melamin, 1156 g (39 %ige wäßrige) Formaldehydlösung, 1500 g Methanol werden unter Rühren in 23 Minuten auf 100° C und 1,75 atü Überdruck hochgeheizt. Dann wird 1 g p-Toluolsulfonsäure, gelöst in 25 g Methanol zugegeben, bei 100° C 9 Minuten weitergerührt, mit 10 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und abgekühlt. Die eingedampfte und auf 75,7 % Festkörpergehalt eingestellte Lösung (925 g) hat eine Viskosität von 210 Sekunden. Auslaufzeit gemessen im 4 mm Auslaufbecher bei 20° C.

Beispiel 37

474 g Melamin, 331 g Paraformaldehyd (90 %ig), 413 g einer Mischung aus 36 % Formaldehyd, 44 % Wasser und 20 % Methanol und 1600 g Methanol werden unter Rühren

in 20 Minuten auf  $110^{\circ}$  C hochgeheizt, wobei der Druck auf 3,25 atü ansteigt. Dann wird eine Lösung von 1,2 g konzentrierter Salpetersäure in 20 g Methanol eingepumpt und eine Minute lang bei  $110^{\circ}$  C weitergerührt. Anschließend wird die Mischung schnell mit 30 g einer gesättigten Lösung von Natriumhydrogencarbonat in Wasser auf einen pH-Wert von 8,6 eingestellt und abgekühlt. Man erhält 1225 g 74,7 %ige wäßrige Lösung mit einer Viskosität von 280 Sekunden, gemessen im 4 mm Auslaufbecher bei  $20^{\circ}$  C.

#### Beispiel 38

474 g Melamin, 331 g Paraformaldehyd (90 %ig), 1600 g Methanol, 413 g einer Mischung aus 43 % Wasser, 20 % Methanol und 37 % Formaldehyd werden auf  $95^{\circ}$  C geheizt, wobei sich ein Druck von 1,7 atü einstellt. Dann werden 3,53 g Ameisensäure in 20 g Methanol zugesetzt und 11 Minuten bei 95 bis  $96^{\circ}$  C gerührt. Dann wird mit 55 g einer gesättigten Lösung von Natriumhydrogencarbonat in Wasser neutral gestellt, abgekühlt und auf 75,4 % Festkörpergehalt eingeeengt. Ausbeute 1250 g. Viskosität der 75 %igen Lösung: 400 Sekunden (4 mm Din-Auslaufbecher bei  $20^{\circ}$  C).

#### Beispiel 39

Es wird verfahren wie in Beispiel 38, mit dem Unterschied,

daß die Säurezugabe bei 105° C erfolgt und danach 5 Minuten bei dieser Temperatur gerührt wird. Das neutralisierte, auf 73,2 % Festkörpergehalt aufgearbeitete Produkt (902 g) hat eine Auslaufviskosität von 235 Sekunden (4 mm Din-Auslaufbecher bei 20° C).

#### Beispiel 40

298 g Melamin, 312 g Paraformaldehyd (90 %ig), 2000 g Methanol und 390 g einer Mischung aus 20 % Methanol, 37 % Formaldehyd und 43 % Wasser werden unter Rühren auf 95° C erwärmt, dann wird eine Lösung von 1,2 g konzentrierter Salpetersäure in 20 g Methanol zugesetzt, 11 Minuten bei 95° C gerührt und mit 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und abgekühlt. Nach Einstellung des Produktes auf 75,6 % Festkörpergehalt erhält man eine klare Lösung (867 g) mit einer Auslaufviskosität von 230 Sekunden (4 mm Din-Auslaufbecher bei 20° C).

#### Beispiel 41

474 g Melamin, 312 g Paraformaldehyd (90 %ig), 1600 g Methanol und 427 g eines Gemisches aus 20 % Methanol, 37 % Formaldehyd und 43 % Wasser werden unter Rühren auf 90° C erwärmt, wobei sich ein Druck von 2,0 atü einstellt. Dann wird mit einer Lösung von 5 g Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) in 25 g Methanol zugesetzt, 5 Minuten

bei 90° C gerührt und wie in den vorhergehenden Beispielen angegeben neutralisiert und aufgearbeitet. Man erhält 1230 g einer klaren 75,4 %igen Lösung mit der Viskosität 132 Sekunden ( 4 mm Din-Auslaufbecher bei 20° C).

#### Beispiel 42

374 g Benzoguanamin, 300 g Paraformaldehyd (90 %ig), 2000 g Methanol werden auf 95° C geheizt, mit 1,2 g konzentrierter Salpetersäure versetzt und 10 Minuten gerührt. Dann wird mit 35 g konzentrierter Natronhydrogencarbonatlösung neutral gestellt, abgekühlt und auf einen Gehalt von 94 % eingeeengt. Der Rückstand wird durch Zusatz von Methanol auf 74 % Festkörpergehalt eingestellt. Ausbeute 744 g. Viskosität der Lösung: 80 Sekunden ( 4 mm Din-Auslaufbecher bei 20° C).

#### Beispiel 43

474 g Melamin, 499 g Paraformaldehyd mit einem Formaldehydgehalt von 90 % und 2200 g n-Propanol werden unter Rühren in einem 4000 ml fassenden druckfesten VA-Gefäß im Laufe von 18 Minuten auf 95° C erwärmt. Dann werden 1,2 g konzentrierte Salpetersäure, gelöst in 25 g n-Propanol, eingetragen und bei 95° C 11 Minuten lang weitergerührt. Nach dem Neutralisieren mit 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung wurde abgekühlt. Die Lösung wurde filtriert, wobei ein Rückstand von 42 g Melamin abgetrennt wurde. Das Filtrat ergab nach dem Eindampfen

609844/1129



auf 1350 g einen Festkörpergehalt von 75 %.

Viskosität der Lösung 234 poise (25 ° C, Epprecht-Viskosimeter).

Das Festharz enthält pro Mol Melamin 4 Mol Formaldehyd, davon 1,83 Mol mit n-Propanol veräthert.

#### Beispiel 44

Es wird gearbeitet wie in Beispiel 43, mit dem Unterschied, daß statt 11 Minuten 15 Minuten gerührt wird. Der Rückstand an Melamin beträgt in diesem Falle 16 g. Ausbeute: 1412 g an 75 %iger Lösung. Viskosität der 75 %igen Lösung: 80 poise. Analytische Daten des Festkörpers: 3,64 Mol Formaldehyd und 1,94 Mol  $\text{OC}_3\text{H}_7$  auf 1 Mol Melamin.

#### Beispiel 45

474 g Melamin, 499 g Paraformaldehyd 90 %ig und 2200 g n-Propylalkohol werden in 30 Minuten in der in Beispiel 43 beschriebenen Apparatur auf 100° C hochgeheizt, dann mit einer Lösung von 1,2 g konzentrierter Salpetersäure in 25 g n-Propylalkohol versetzt und 15 Minuten bei 100° C gerührt. Dann wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralgestellt, abgekühlt und auf einen Festkörpergehalt von 75 % eingeeengt. Man erhält 1500 g Lösung mit einer Viskosität von 66 Poise. Bei dieser Arbeitsweise bleibt kein Melaminrückstand. Xylolverdünnbarkeit: 1 : 94; Isobutanolverdünbarkeit  $\infty$ ; Benzinverdünbarkeit 1 : 0,6. Analytische Daten: 3,69 Mol Formaldehyd und 2,38 Mol  $\text{OC}_3\text{H}_7$  pro Mol Melamin.

Beispiel 46

474 g Melamin, 998 g Paraformaldehyd 90 %ig und 2200 g n-Butanol werden in der oben beschriebenen Apparatur im Laufe von 22 Minuten auf 100° C erwärmt, und dann mit einer Lösung von 1,2 g konzentrierter Salpetersäure in 25 g n-Butanol versetzt. Das Gemisch wird anschließend 15 Minuten bei 100° C gerührt und sodann mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Nach dem Einengen auf 75 % Festkörpergehalt werden 2100 g Lösung mit einer Viskosität von 380 Sekunden erhalten (4 mm Din-Auslaufbecher bei 20° C).

Beispiel 47

344 g Benzoguanamin, 300 g Paraformaldehyd 90 %ig und 2200 g Methanol werden auf 95° C erwärmt mit einer Lösung von 1,2 g Salpetersäure 63 % in 25 g Methanol versetzt und 10 Minuten bei 95° C gerührt. Nach dem Neutralstellen mit 35 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung wird abgekühlt und anschließend auf 558 g eingengt. Der Rückstand wird mit 282 g Isobutanol aufgenommen. Man erhält eine Lösung mit einem Festkörpergehalt von 62 % und einer Viskosität von 167 Sekunden (4 mm Din-Auslaufbecher).

Beispiel 48

84 g Melamin werden zusammen mit 87 g 90 %igem Paraformaldehyd und 200 g Dimethylformamid in 1000 g Äthylhexanol eingetragen und auf 110° C erwärmt. Dann wird

1 g konzentrierte Salpetersäure, gelöst in 20 g Äthylhexanol, eingetragen, anschließend 10 Minuten bei 110° C gerührt (Druck 0,6 atü) und schließlich mit 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gestellt. Die Lösung wird von 25 g unlöslichem Rückstand abgetrennt und auf 298 g eingeeengt. Festkörpergehalt 77%. Viskosität 30 poise.

#### Beispiel 49

237 g Melamin, 437 g Paraformaldehyd 90 %ig, 1000 g Isoamylalkohol und 200 g Dimethylformamid werden auf 95° C hochgeheizt, mit 1,5 g konzentrierter Salpetersäure, gelöst in 25 g Isoamylalkohol, versetzt und 10 Minuten bei 95° C gerührt. Nach dem Neutralisieren mit 40 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung wird abgekühlt und aufgearbeitet. Es werden 1000 g einer 77 %igen Lösung erhalten.

#### Beispiel 50

189 g Melamin, 300 g Paraformaldehyd 90 %ig, 1000 g Isoheptanol und 200 g Dimethylformamid werden auf 95° C hochgeheizt, mit 1,2 g konzentrierter Salpetersäure, gelöst in 25 g Isoheptanol, versetzt und 5 Minuten bei 95° C gerührt. Dann wird mit 35 g gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gestellt, abgekühlt und eingeeengt. Man erhält 1000 g einer 85%igen Lösung.

Beispiel 51

Das nach Beispiel 22 erhaltene Harz wird auf ein  $60 \text{ g/m}^2$  schweres Wirrfaservlies aus Polyester im Gewichtsverhältnis von 100 : 15 beiderseits aufgespritzt. Dann wird 10 Sekunden bei  $200^{\circ} \text{ C}$  getrocknet und kondensiert. Man erhält ein Vlies von hervorragender Festigkeit und Sprungelastizität.

Beispiel 52

Das gemäß Beispiel 8 erhaltene Harz wird einem hydroxylgruppenhaltigen Acrylat-Dispersionsbinder mit 25 % Festkörper im Verhältnis 100 : 20 (bezogen auf die Festkörper) zugesetzt. Dann wird 1 % (bezogen auf Festkörper) Triäthylammonium-Toluolsulfonat zugesetzt und die Lösung auf ein Polyesterwirrfaservlies auffoulardiert (mit 100% Restfeuchte). Das 30 Minuten bei  $80^{\circ} \text{ C}$  getrocknete Vlies wird anschließend 10 Minuten bei  $130^{\circ} \text{ C}$  nachkondensiert. Das gebundene Vlies zeigt hervorragende Wasser- und Lösungsmittelbeständigkeiten, sowie ausgezeichnete Reißfestigkeit und Sprungelastizität.

Beispiel 53

Die nach Beispiel 21 erhaltene Harzlösung wird mit Wasser auf 58 % verdünnt und mit 1 %, bezogen auf Festkörper, p-Toluolsulfonsäure versetzt. Mit dieser Lösung wird ein Dekorpapier von  $80 \text{ g/m}^2$  auf einen Harzgehalt von 60 - 62 % getränkt und auf eine Restfeuchte von 6 %

getrocknet. Das beharzte Papier wird bei einem Druck von 20 kp/cm 10 Minuten bei 150° auf eine Holzspanplatte aufgepreßt. Es wird eine kratzfeste, elastische und geschlossene Oberfläche erhalten.

#### Beispiel 54

Das Beispiel veranschaulicht den Einsatz verschiedener, nach den beanspruchten Verfahren hergestellter veräthert-ter Aminoplastverbindungen als Vernetzungskomponenten für die Herstellung von Lackbindemitteln.

In einer Versuchsreihe wurden verschiedene erfindungsgemäß hergestellte Aminoplastverbindungen und verschiedene Typen Hydroxylgruppen enthaltender Polymerer in bestimmten Gewichtsverhältnissen gemischt. In allen Fällen wurden klare vernetzbare Lackbindemittel erhalten, die mit einer Schichtdicke (naß) von 125  $\mu$  auf eine Glasplatte aufgebracht wurden. Nach dem Aushärten wurden in allen Fällen hochglänzende, farblose Überzüge mit guten Eigenschaften erhalten.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die in den einzelnen Versuchen variierten Substanzen, Mengenverhältnisse und Versuchsbedingungen und über die Eigenschaften der ausgehärteten Überzüge.

Die Spalten der Tabelle enthalten folgende Angaben:

Spalte 1: Nr. des Ausführungsbeispiels, nach dem das eingesetzte Aminoplastharz hergestellt wurde.

609844/1129

Spalte 2: Einen das Hydroxylgruppen enthaltende Polymere

kennzeichnenden Buchstaben. Hierbei bedeutet

Buchstabe A: einen wasserverdünnbaren, mit Fettsäure und Isocyanat modifizierten Polyester mit der Säurezahl 50 vom Typ des Alkydal F50W.

Buchstabe C: Ein ölmodifiziertes Alkydharz mit einer Säurezahl  $< 10$  und etwa 50 % Gehalt an synthetischen Fettsäuren (Typ Alftalat 421 C),

Buchstabe F: Ein kurzöliges Alkydharz mit 25 % synthetischen Fettsäuren (Typ Alkydal F25),

Buchstabe M: einen unmodifizierten Isophthalat-Polyester mit der Säurezahl  $< 5$  und einer OH-Zahl von  $\sim 150$  vom Typ des Alftalat AN 100,

Buchstabe S<sub>1</sub>: bedeutet ein Styrol-Acrylat Copolymerisat mit 2 % Hydroxylgruppen bezogen auf Festharz. Die Säurezahl liegt unter 5 mg KOH/g Festharz.

Buchstabe S<sub>2</sub>: bedeutet ein Styrol-Acrylat-Copolymerisat mit 2 % Hydroxylgruppen bezogen auf Festharz. Die Säurezahl liegt bei 20 mg KOH/g Festharz.

Buchstabe S<sub>3</sub>: bedeutet ein Styrol-Acrylat-Copolymerisat mit 2 % Hydroxylgruppen bezogen auf Festharz. Die Säurezahl liegt bei 10 mg KOH/g Festharz.

Spalte 3: gibt das Gewichtsverhältnis von hydroxylhaltigem Polymer (gemäß Spalte 2) und erfindungsgemäß hergestelltem Aminoplastharz (gemäß Spalte 1) an.

- Spalte 4: gibt die Härtingsbedingungen, Härtingszeit (Min.)  
und Härtingstemperatur ( $^{\circ}$  C) an,
- Spalte 5: enthält eine Note für die Nagelhärte der ausge-  
härteten Überzüge, wobei Note 0 nagelhart und  
Note 1 fast nagelhart bedeutet,
- Spalte 6: gibt die Note der bekannten 6-stufigen Gitter-  
schnittwertung an, wobei 0 die größte und 5  
die geringste Haftung auf der Unterlage bedeu-  
tet,
- Spalte 7: gibt den Zustand des Überzugs nach 24stündiger  
Wassereinwirkung an, wobei Note 0 keine Ver-  
änderung des Überzugs, Note 1 geringer Abfall  
der Nagelhärte und Note 2 matte Oberfläche be-  
deutet,
- Spalte 8: gibt den Zustand des Überzugs nach 24stündiger  
Benzineinwirkung an, wobei die Noten wie in  
Spalte 7 gelten und
- Spalte 9: gibt das Lösungsmittel an, in dem die Amino-  
plastverbindung gelöst war.

T A B E L L E

Amino- plast	Poly- mer	Gew.ver- hältnis 2/1	min/ °C	Nagel- härte	Gitter- schnitt	Wasser- festig- keit	Benzin- festig- keit	Lösungs- mittel des Ami- noplastes
45	A	65/35	30/120	0	GT 5	0	0	} n-Propanol
45	A	70/30	30/120	0	GT 0	0	0	
45	M	70/30	30/120	1	GT 0	1	0	
31	A	70/30	30/120	0	GT 0	2	0	Isobutanol
31	A	70/30	30/120	0	GT 0	2	0	Wasser
31	M	70/30	60/120	1	GT 0	1	0	Isobutanol
31	C	70/30	60/120	0	GT 0	2	0	Wasser
29	A	70/30	30/120	0	GT 0	2	0	Wasser
29	L	70/30	60/120	0	GT 2	0	0	Wasser
29	C	70/30	60/120	0	GT 0	0	0	Wasser
41	A	70/30	30/120	0	GT 0	1	0	Wasser
41	L	70/30	60/120	0	GT 0	1	0	Wasser
29	M	70/30	60/120	1	GT 0	1	0	} Isobutanol
41	M	70/30	60/120	0	GT 0	1	0	
46	A	70/30	60/120	1	GT 0	1	0	n-Butanol
46	M	70/30	60/120	1	GT 0	1	1	n-Butanol
46	L	70/30	60/120	1	GT 1	1	0	n-Butanol
46	C	70/30	60/120	1	GT 0	2	0	n-Butanol
47	A	70/30	60/120	1	GT 0	1	1	Isobutanol
47	M	70/30	60/120	1	GT 0	1	0	Isobutanol
47	L	70/30	60/120	1	GT 0	1	0	Isobutanol
47	C	70/30	60/120	1	GT 0	1	0	Isobutanol
45	L	70/30	60/120	0	GT 2	2	0	} n-Propanol
45	C	70/30	60/120	0	GT 0	2	0	



Amino-plast	Poly-mer	Gew.ver-hältnis 2/1	min/ °C	Nagel-härte	Gitter-schnitt	Wasser-festig-keit	Benzin-festig-keit	Lösungs-mittel des Ami-nonlastes
47	S <sub>1</sub>	70/30	60/120	1	GT 4	0	0	} Isobutanol
47	S <sub>2</sub>	70/30	60/120	1	GT 2	0	0	
47	S <sub>3</sub>	70/30	60/120	1	GT 4	1	1	
31	S <sub>1</sub>	70/30	60/120	1	GT 0	0	0	} Isobutanol
31	S <sub>2</sub>	70/30	60/120	0	GT 5	0	0	
31	S <sub>3</sub>	70/30	60/120	1	GT 0	1	1	
45	S <sub>1</sub>	70/30	60/120	1	GT 0	0	0	} n-Propanol
45	S <sub>2</sub>	70/30	60/120	0	GT 5	0	0	
45	S <sub>3</sub>	70/30	60/120	1	GT 0	1	1	
46	S <sub>1</sub>	70/30	60/120	1	GT 0	1	1	} n-Butanol
46	S <sub>2</sub>	70/30	60/120	1	GT 5	0	0	
46	S <sub>3</sub>	70/30	60/120	1	GT 1	1	1	

Beispiel 55

Ein hydroxygruppenhaltiges, in Form einer stabilen 50 %igen wässrigen Emulsion vorliegendes Vinylacetatpolymerisat wurde mit 15 %, bezogen auf die Festkörper, des gemäß Beispiel 41 hergestellten Produktes sowie mit 1 % Ammoniumchlorid versetzt. Eine mit dieser Mischung durchgeführte Holzverleimung zeigte eine hervorragend verbesserte Wasserfestigkeit.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von mit Alkanolen verätherten Methylol-Aminotriazinen mit einem analytischen Mittelwert von  $0,7\ n$  bis  $2\ n$  Methylolgruppen pro Mol des Aminotriazins, die zu 30 bis 60 % veräthert sind, wobei  $n$  die Zahl der Aminogruppen des Aminotriazins ist, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aminotriazin mit  $0,7\ n$  bis  $3\ n$  Mol Formaldehyd,  $2\ n$  bis  $10\ n$  Mol eines Alkanols oder eines Gemisches von Alkanolen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenstoffkette, sofern sie mehr als 2 Kohlenstoffatome hat, auch durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann und 0 bis  $5\ n$  Mol Wasser pro Mol des Aminotriazins in Gegenwart einer starken anorganischen oder organischen Säure, bei einem pH-Wert zwischen 3 und 6,5, während 0,2 bis 20 Minuten unter erhöhtem Druck auf  $80$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  erwärmt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $0,77\ n$  bis  $3\ n$  Mol Formaldehyd pro Mol des Aminotriazins eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $2,5\ n$  bis  $7\ n$  Mol des Alkanols oder Alkanolgemisches pro Mol des Aminotriazins eingesetzt werden.

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß 0 bis 3 n Mol Wasser pro Mol des Amino-triazins eingesetzt werden.
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Abwesenheit von Wasser gearbeitet wird.
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Aminotriazin Melamin eingesetzt wird.
7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Aminotriazin Benzoguanamin eingesetzt wird.
8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkanol oder ein Gemisch von Alkanolen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenstoffkette, sofern sie mehr als 2 Kohlenstoffatome hat, auch durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, eingesetzt wird.
9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkanol Methanol oder ein mindestens 40 Mol% Methanol enthaltendes Alkanolgemisch eingesetzt wird.

10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkanol Methanol eingesetzt wird.
11. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei Temperaturen zwischen 85 und 115° C gearbeitet wird.
12. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß unter mindestens 0,1 Atmosphären Überdruck gearbeitet wird.
13. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 6,5 gearbeitet wird.
14. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart inerter organischer Lösungsmittel gearbeitet wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☒ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**